

特 許 公 報

⑤ 公告 昭和48年(1973)5月15日

発明の数 1

(全5頁)

1

⑥ 硬質塩化ビニル樹脂組成物

⑦ 特 願 昭44—42214

⑧ 出 願 昭44(1969)5月29日

⑨ 発 明 者 築坂亮吾

宝塚市仁川月見が丘15の9

同 田村光雄

西宮市東鳴尾町2の3の11

⑩ 出 願 人 白石工業株式会社

尼崎市元浜町4の78

発明の詳細な説明

本発明は塩化ビニル系樹脂(以下塩ビ樹脂)に対してABSまたはMBS樹脂を添加するに際して表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムを同時に併用配合してえられる耐衝撃強度のすぐれた硬質塩化ビニル樹脂組成物に関する。

ここに表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムとは平均粒子径0.5~0.02 μ の炭酸カルシウム懸濁物に脂肪酸、樹脂酸、その他の有機酸またはそれらの塩、エステル類を作用せしめて炭酸カルシウム粒子の表面を変成せしめたものを称する。

一般に硬質塩ビ製品はすぐれた経済性、加工性に加えて物理的、化学的性質が良好なため、工業用、建築用材料として広く使用されてきているが、一つの大きな欠点として耐衝撃強度の不足が挙げられる。

従来から硬質塩ビ製品の耐衝撃強度を向上させる一般的な方法にABS、MBS樹脂など耐衝撃強化剤の添加がある。しかしこの方法は耐衝撃強度を向上させるが、反面、剛性率、耐熱性、硬さあるいは耐候性などは耐衝撃強化剤の添加量の増大につれて低下し、しかも製品のコストアップを招くというような非常に大きな物理的、経済的マイナス面が存在する。

本発明では硬質塩ビ樹脂の剛性率、耐熱性、硬

2

さあるいは耐候性を損なうことなしに、しかも経済的に衝撃強度の高い合成樹脂組成物をつくることに成功した。

本発明は塩ビ樹脂にABSまたはMBS樹脂を5 添加する際にとくに表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムを同時に併用配合した合成樹脂組成物からなるもので、このような組成物は塩ビ樹脂に対して表面処理したコロイド質炭酸カルシウムを併用せずにABSまたはMBS樹脂を単10 独配合した組成物に比べてはるかに高い衝撃強度を示し、しかも剛性率、耐熱性、硬さあるいは耐候性のすぐれていることがわかった。

本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物がどのような機構で高い衝撃強度を示すか、その理由は明白でないが、いずれにしても塩ビ樹脂に対してABSまたはMBS樹脂を配合する際に表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムを併用することにより、ABSまたはMBS樹脂が塩ビ樹脂中において適度の細かい粒子にまで分散すること15 を助け、また塩ビの重合分子とABSまたはMBS樹脂との親和性を増し、しかも表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウム自体は塩ビ樹脂とABSまたはMBS樹脂とからなる組成物中でよく分散しているためと考えられる。

本発明において塩ビ樹脂としては塩化ビニル重合体または塩化ビニルを主体とした酢酸ビニルとの共重合体など一般市販の塩ビ樹脂が使用でき、ABSまたはMBS樹脂としては、ポリブタジエシラテックスまたはブタジエンを主体とし、これ20 にステレンあるいはアクリロニトリルのモノマーを共重合してえられるラテックスに対してステレン、アクリロニトリルまたはメチルメタアクリレートなどのモノマーをグラフト重合させたものあるいはその他の方法で重合、グラフト重合させたものなど市販の塩ビ樹脂ブレンド用のABSまたはMBS樹脂が殆んど全部使用できる。

また表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カル

3

シウムとしては0.5~0.02 μ 、好ましくは0.2~0.06 μ の平均粒子径を有し、これらを脂肪酸、樹脂酸、その他の有機酸またはそれらの塩、エステル類などで表面処理を行なつて、実質的に炭酸カルシウムの細かい粒子が塩ビ樹脂、ABSまたはMBS樹脂に混和または混練した場合にもよく分散し、しかもその粒子表面が塩ビ、ABSまたはMBSの重合分子と強い親和性を有するようなものが適する。このような意味からいつて、平均粒子径が0.5~0.02 μ 以外の炭酸カルシウム、あるいは平均粒子径が0.5~0.02 μ でも表面処理をほどこしていない炭酸カルシウムを用いた場合は、塩ビ樹脂、ABSまたはMBS樹脂に対する分散性、親和性が劣り、本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物は得られない。

本発明組成物はABSまたはMBS樹脂、炭酸カルシウム以外の添加物として、安定剤には三塩基性硫酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛などの無機塩、ステアリン酸カドミウム、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸塩、フェノラート、メルカプチド、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物、アミノ化合物、エポキシ化合物などの非金属安定剤など一般市販のものを一種または二種以上混用することができ、滑剤には高級脂肪酸およびそのエステル、アミド、あるいはパラフィン、カルナバワックスなど一般市販のものが使用できる。

本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物において、塩ビ樹脂100重量部に対するABSまたはMBS樹脂の添加量は0.5~20重量部が実用的な範囲であり、また表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムの添加量は塩ビ樹脂100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~50重量部で、この範囲外の添加量ではすぐれた耐衝撃強度の合成樹脂組成物はえられない。炭酸カルシウム、ABSまたはMBS樹脂以外の本発明組成物に必要な安定剤、滑剤などの添加量は通常の硬質塩ビ組成物に必要な割合で添加される。塩ビ樹脂に対してABSまたはMBS樹脂を添

4

加する際に併用配合する表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムの添加方法は塩ビ樹脂、安定剤、滑剤、ABSまたはMBS樹脂などと一緒にこれら炭酸カルシウム粉末を80~130℃のヘンシエル型高速ミキサーでドライブレンドを行ない、ついで140~190℃の温度で押出し混練を行なうかあるいは150~170℃の温度でロール混練する方法、その他硬質塩ビの混練に使用される通常の方法が使用できる。

かくして得られた本発明による硬質塩化ビニル樹脂組成物は塩ビ樹脂にABSまたはMBS樹脂を添加する際に表面処理をほどこしたコロイド質炭酸カルシウムを使用しない合成樹脂組成物に比べて衝撃強度が顕著にすぐれ、しかも剛性率、耐熱性、硬さあるいは耐候性はABSまたはMBS樹脂を添加しない通常の硬質塩ビ樹脂組成物と変わらないか、むしろすぐれた結果がえられる。

以下実施例によつて説明する。

実施例 1

市販の塩ビ樹脂(酢ビ15%のコポリマー、 $\bar{P}=800$)5000g、脂肪酸処理した平均粒子径0.08 μ の炭酸カルシウム1500g(30重量部/塩ビ樹脂100重量部)、市販のABS樹脂(Hi-Blen 202)125g(2.5重量部/塩ビ樹脂100重量部)、三塩基性硫酸鉛150g、ステアリン酸鉛50gを10ℓヘンシエル型高速ミキサーで120℃、5分間予備混合し、この混合物1000gを155~160℃の8インチロールで5分間混練し、この混練物を合成樹脂組成物(A)とする。

また合成樹脂組成物(A)のうち、炭酸カルシウムを配合していない混練物を合成樹脂組成物(B)とし、ABS樹脂を配合していない混練物を合成樹脂組成物(C)とし、炭酸カルシウムおよびABS樹脂を両者共に配合していない混練物を合成樹脂組成物(D)とする。

以上4種の合成樹脂組成物の性質は表1のとおりで、本発明による組成物(A)は表面処理コロイド炭酸カルシウムとABS樹脂との相乗効果により衝撃強さが著しく向上している。

表 1

合成樹脂組成物	配合割合(重量)			アイゾット ^{註(1)} 衝撃強さ ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)		ネジレ剛性 ^{註(2)} 率 ($10^3 \text{ kg} / \text{cm}^2$)	柔軟 ^{註(2)} 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	硬さ (ショア-D)
	塩ビ	ABS	表面処理 コロイド CaCO_3	紫外線 照射前	照射後			
A(本発明による組成物)	100	2.5	30	18.5	15.2	10.4	75.4	84
B	100	2.5	0	3.5	2.2	7.7	72.6	81
C	100	0	30	8.7	7.1	11.0	75.6	86
D	100	0	0	3.0	2.1	9.1	74.3	83

室温23℃

註(1) Vノッチ付衝撃強さ、紫外線照射はウエザロメーターで60℃、480時間による。

註(2) JIS K 6745による。

なお、実施例1の合成樹脂組成物(A)において、脂肪酸処理した平均粒子径0.08 μ の炭酸カルシウムの代りに、処理をほどこしていない平均粒子径0.08 μ の炭酸カルシウム(E)あるいは平均粒子径3 μ の炭酸カルシウム(F)をそれぞれ1500g(30重量部/塩ビ樹脂100重量部)これら炭酸カルシウムのそれぞれにABS樹脂(Hi-Blen 25202)125g(2.5重量部/塩ビ樹脂100重量部)を併用して添加・混練した場合の合成樹脂組成物(E), (F)の衝撃強さは表2のとおりである。

実施例 2

実施例1の合成樹脂組成物(A)において、ABS樹脂を50, 125, 250, 500, 750gと各変量し、各変量ごとに脂肪酸処理した平均粒子径0.08 μ の炭酸カルシウムを無添加および1500g添加した合成樹脂組成物のそれぞれについて衝撃強さを測定した結果は表3のとおりである。

表 2 30

合成樹脂組成物	配合割合(重量)			アイゾット 衝撃強さ ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)	
	塩ビ	ABS	CaCO_3		
E	100	2.5	30 (表面処理なしの 0.08 μ CaCO_3)	3.6	35
F	100	2.5	30 (3 μ の CaCO_3)	3.8	40

室温23℃

表 3

ABS樹脂 添加量(%)	配合割合(重量)			アイソット衝撃強さ ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)	
	塩ビ	ABS	表面処理コロ イド CaCO_3	表面処理コロイ ド CaCO_3 添加*	同右無添加
50	100	1	30または0	9.8	3.1
125	100	2.5	同上	18.1	3.4
250	100	18	"	29	4.3
500	100	18	"	>40	8.5
750	100	18	"	>40	19.7

* 本発明による組成物

室温23℃

実施例 3

実施例1において、ABS樹脂の代りに市販の
MBS樹脂(カネエース B-12)を125%
添加、混練した場合の合成樹脂組成物をそれぞれ*

*(A),(B)だとすると、23℃、0℃、-30℃の各温
度における合成樹脂組成物(A),(B)の衝撃強さは表
4のとおりである。

表 4

合成樹脂 組成物	配合割合(重量)			アイソット衝撃強さ ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$)		
	塩ビ	MBS	表面処理 コロイド CaCO_3	23℃	0℃	-30℃
A'(発明によ る組成物)	100	2.5	50	19.3	7.3	5.9
B'	100	2.5	0	3.3	3.1	3.0

実施例 4

市販の塩ビ樹脂(ストレートポリマー、 $\bar{P}=$
1050)5000g、樹脂酸処理した平均粒子
径0.16 μ の炭酸カルシウム2500g(50重
量部/塩ビ樹脂100重量部)、市販のABS樹
脂(Hi-Blen 202)125g(2.5重量部/
塩ビ樹脂100重量部)、ジブチル錫ジラウレ
ート150g、ステアリン酸カルシウム75gを
10ℓヘンシエル型高速ミキサーで130℃、5

分間予備混合しこの混合物1000gを160~
165℃の8インチロールで5分間混練し、この
混合物を合成樹脂組成物(G)とする。

また合成樹脂組成物(G)のうち、炭酸カルシウム
を配合していない混練物を合成樹脂組成物(H)とす
る。

合成樹脂組成物(G),(H)の性質は表5のとおりで
ある。

合成樹脂 組成物	配合割合(重量)			アイソツド 衝撃強さ ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	ネジレ剛性率 ($10^3\text{kg}/\text{cm}$)	柔軟温 度($^{\circ}\text{C}$)	硬さ(シ ョア-D)
	塩ビ	ABS	表面処理 コロイド CaCO_3				
G	100	2.5	30	14.6	11.5	80.2	85
H	100	2.5	0	3.8	8.3	78.4	82

室温23℃

⑦特許請求の範囲

1 塩化ビニル系樹脂100重量部に対してABS
またはMBS樹脂0.5～20重量部と表面処理を
ほどこした平均粒子径0.5～0.02 μ コロイド質

炭酸カルシウム1～100重量部とを併用配合す
ることを特徴とする耐衝撃強度のすぐれた硬質塩
化ビニル樹脂組成物。